

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-19933

(P2001-19933A)

(43)公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(51)Int.Cl.  
C 09 J 183/00  
7/02  
183/02  
183/04  
183/05

識別記号

F I  
C 09 J 183/00  
7/02  
183/02  
183/04  
183/05

デーマード\*(参考)  
4 J 0 0 4  
Z 4 J 0 4 0  
5 F 0 4 7

審査請求 有 請求項の数14 OL (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-195301

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会  
社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(22)出願日 平成11年7月9日(1999.7.9)

(72)発明者 一色 実

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内

(72)発明者 山川 君男

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内

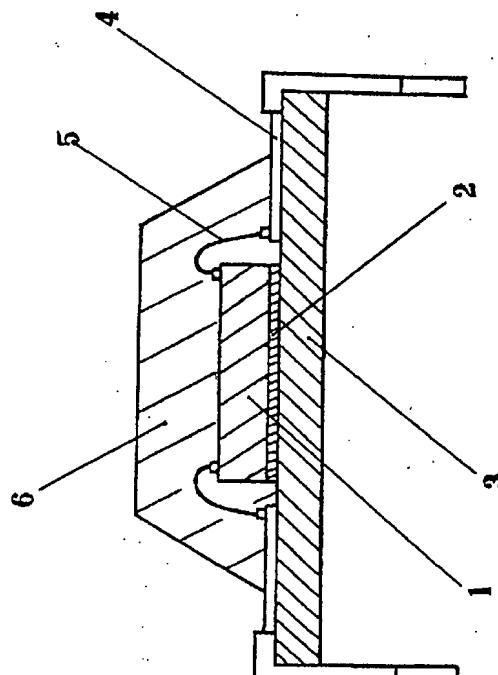
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコーン系接着性シート、およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 半導体チップと該チップ取付部を比較的低温で短時間に接着することができるシリコーン系接着性シート、および該シートを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも半導体チップおよび該チップ取付部に接する面がシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物の架橋物により形成されていることを特徴とする、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのシリコーン系接着性シート、およびシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物を、その架橋物に対して剥離性を有する基材の間で架橋反応させて、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのシリコーン系接着性シートの製造方法であって、前記基材の少なくとも一方が、前記架橋物の誘電率より大きな誘電率を有することを特徴とする、シリコーン系接着性シートの製造方法。



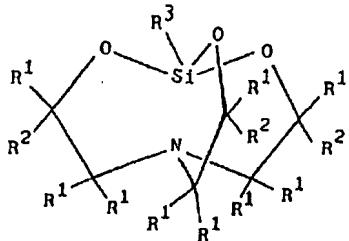
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも半導体チップおよび該チップ取付部に接する面がシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物の架橋物により形成されていることを特徴とする、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのシリコーン系接着性シート。

【請求項2】 半導体チップおよび該チップ取付部に接する面がシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物の架橋物により形成されており、内部がシリコーンゴム部材により形成されていることを特徴とする、請求項1記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項3】 シラトラン誘導体が、一般式：

【化1】



(式中、R¹は同じかまたは異なる水素原子もしくはアルキル基であり、R²は水素原子、アルキル基、および一般式：



(式中、R⁴は二価有機基であり、R⁵は炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁶は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、xは1、2、または3である。)で表されるアルコキシリル基含有有機基からなる群から選択される同じかまたは異なる基であり、但し、R²の少なくとも1個はこのアルコキシリル基含有有機基であり、R³は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、グリシドキシアルキル基、オキシラニルアルキル基、およびアシロキシアルキル基からなる群から選択される基である。)で表される化合物であることを特徴とする、請求項1記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項4】 R³がアルケニル基またはアルコキシ基であることを特徴とする、請求項3記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項5】 シラトラン誘導体の含有量が、架橋性シリコーン組成物中の主成分のシリコーン100重量部に対して0.01～20重量部であることを特徴とする、請求項1記載のシリコーン系接着性シート。

【請求項6】 架橋性シリコーン組成物がヒドロシリル化反応により架橋するものであることを特徴とする、請求項1記載のシリコーン系接着性シート。

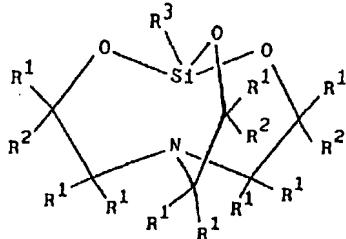
【請求項7】 シラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物を、その架橋物に対して剥離性を有する基材の間で架橋反応させて、半導体チップを該チップ取付

10

部に接着するためのシリコーン系接着性シートの製造方法であって、前記基材の少なくとも一方が、前記架橋物の誘電率より大きな誘電率を有することを特徴とする、シリコーン系接着性シートの製造方法。

【請求項8】 シラトラン誘導体が、一般式：

【化2】



(式中、R¹は同じかまたは異なる水素原子もしくはアルキル基であり、R²は水素原子、アルキル基、および一般式：



(式中、R⁴は二価有機基であり、R⁵は炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁶は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、xは1、2、または3である。)で表されるアルコキシリル基含有有機基からなる群から選択される同じかまたは異なる基であり、但し、R²の少なくとも1個はこのアルコキシリル基含有有機基であり、R³は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、グリシドキシアルキル基、オキシラニルアルキル基、およびアシロキシアルキル基からなる群から選択される基である。)で表される化合物であることを特徴とする、請求項7記載のシリコーン系接着性シートの製造方法。

【請求項9】 R³がアルケニル基またはアルコキシ基であることを特徴とする、請求項8記載のシリコーン系接着性シートの製造方法。

【請求項10】 架橋性シリコーン組成物がシリコーンゴム部材を内包していることを特徴とする、請求項7記載のシリコーン系接着性シートの製造方法。

【請求項11】 シラトラン誘導体の含有量が、架橋性シリコーン組成物中の主成分のシリコーン100重量部に対して0.01～20重量部であることを特徴とする、請求項7記載のシリコーン系接着性シートの製造方法。

【請求項12】 架橋性シリコーン組成物がヒドロシリル化反応により架橋するものであることを特徴とする、請求項7記載のシリコーン系接着性シートの製造方法。

【請求項13】 基材の少なくとも一方が、架橋性シリコーン組成物に接する面に酸素原子および／または硫黄原子を有するものであることを特徴とする、請求項7記載のシリコーン系接着性シートの製造方法。

【請求項14】 酸素原子が、カルボニル基、アルコキシ基、エステル基、およびエーテル基からなる群より選

50

択される基を構成する原子であり、また、硫黄原子が、スルホン基およびチオエーテル基からなる群より選択される基を構成する原子であることを特徴とする、請求項13記載のシリコーン系接着性シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン系接着性シート、およびその製造方法に関し、詳しくは、半導体チップと該チップ取付部を比較的低温で短時間に接着することができるシリコーン系接着性シート、および該シートを効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体チップを該チップ取付部に接着するために、架橋性シリコーン組成物の架橋物からなるシリコーン系接着性シートを用いることが特開平11-12546号公報により提案されている。

【0003】しかし、このようなシリコーン系接着性シートは、半導体チップを該シートを介して該チップ取付部に接着する際、比較的高温で長時間加熱しなければ十分な接着性が発現しないという問題があり、半導体チップを傷めてしまうおそれがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記の課題について観意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、半導体チップと該チップ取付部を比較的低温で短時間に接着することができるシリコーン系接着性シート、および該シートを効率よく製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のシリコーン系接着性シートは、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのものであり、少なくとも半導体チップおよび該チップ取付部に接する面がシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物の架橋物により形成されていることを特徴とする。また、本発明のシリコーン系接着性シートの製造方法は、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのシリコーン系接着性シートの製造方法であって、シラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物を、その架橋物に対して剥離性を有する基材の間で架橋反応させる際に、前記基材の少なくとも一方が、前記架橋物の誘電率より大きな誘電率を有するもの用いることを特徴とする。

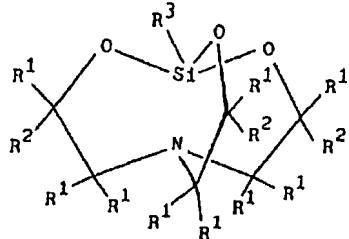
【0006】

【発明の実施の形態】はじめに、本発明のシリコーン系接着性シートを詳細に説明する。本発明のシリコーン系接着性シートは、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのものであり、少なくとも半導体チップおよび該チップ取付部に接する面がシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物の架橋物により形成されていることを特徴とし、さらには、半導体チップおよび該チ

ップ取付部に接する面がシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物の架橋物により形成されており、内部がシリコーンゴム部材から形成されていることを特徴とする。この架橋物とは、架橋性シリコーン組成物が架橋反応によりゲル状、あるいはゴム状を呈したものであり、その架橋の程度は特に限定されない。本発明のシリコーン系接着性シートは、この架橋性シリコーン組成物の架橋物のみから形成されていてもよく、また、半導体チップおよび該チップ取付部に接する面のみが前記の架橋物により形成され、内部がシリコーンゴム部材により形成されたものであってもよい。この後者のシリコーン系接着性シートにおいて、内部のシリコーンゴム部材としては、シリコーンゴムシート、シリコーンゴム粒子が例示される。また、これらのシリコーン系接着性シートの形状は限定されず、その厚さとしては、使用上、1～5000μmの範囲内であることが好ましく、特に、10～1000μmの範囲内であることが好ましい。

【0007】本発明のシリコーン系接着性シートにおいては、少なくとも半導体チップおよび該チップ取付部に接する面がシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物の架橋物により形成されていることを特徴とするが、このシラトラン誘導体としては、一般式：

【化3】



30

で表される化合物であることが好ましい。上式中のR<sup>1</sup>は同じかまたは異なる水素原子もしくはアルキル基であり、R<sup>1</sup>のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。特に、R<sup>1</sup>としては、水素原子、またはメチル基が好ましい。また、上式中のR<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、および一般式：

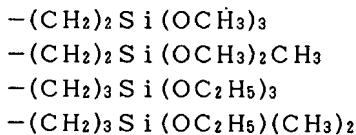
40  $-R^4-Si(O R^5)_x R^6(3-x)$

で表されるアルコキシリル基含有有機基からなる群から選択される同じかまたは異なる基であり、但し、R<sup>2</sup>の少なくとも1個はこのアルコキシリル基含有有機基である。R<sup>2</sup>のアルキル基としては、前記R<sup>1</sup>と同様のアルキル基が例示される。また、R<sup>2</sup>のアルコキシリル基含有有機基において、式中のR<sup>4</sup>は二価有機基であり、メチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等のアルキレン基；メチレンオキシプロピレン基、

50

5

メチレンオキシベンチレン基等のアルキレンオキシアルキレン基が例示され、特に、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、メチレンオキシプロピレン基、メチレンオキシベンチレン基であることが好ましい。また、式中のR<sup>5</sup>は炭素原子数1～10のアルキル基であり、前記R<sup>1</sup>と同様のアルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、エチル基である。また、式中のR<sup>6</sup>は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフォロオロプロピル基、ノナフルオロブチルエチル基等のハログン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、式中のxは1、2、または3であり、好ましくは、3である。このようなR<sup>2</sup>のアルコキシシリル基含有有機基としては、次のような基が例示される。



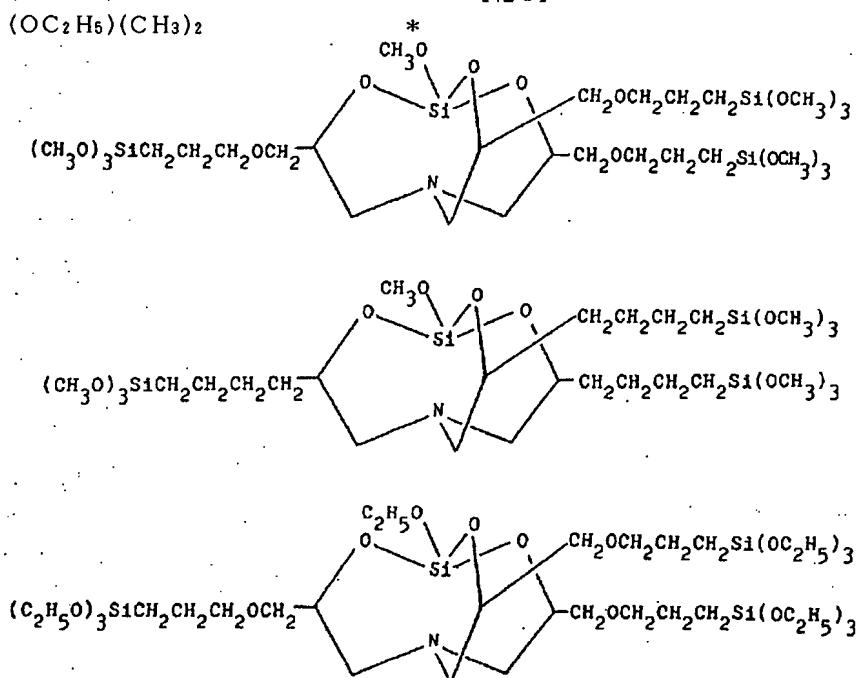
6

\*-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
 -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

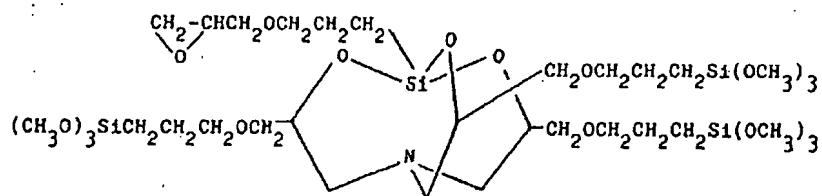
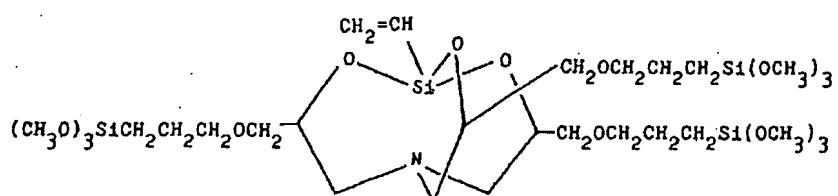
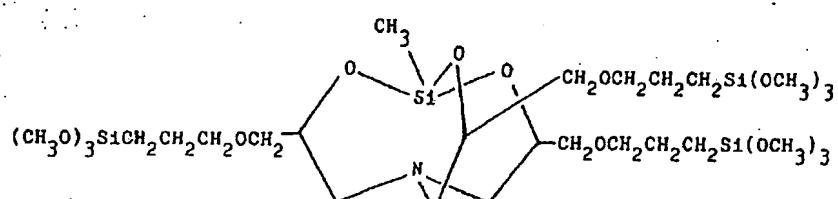
また、上式中のR<sup>3</sup>は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、グリシドキシアルキル基、オキシラニルアルキル基、およびアシロキシアルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の基であり、R<sup>3</sup>の一価炭化水素基としては、前記R<sup>6</sup>と同様の一価炭化水素基が例示され、R<sup>3</sup>のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示され、R<sup>3</sup>のグリシドキシアルキル基としては、3-グリシドキシプロピル基が例示され、R<sup>3</sup>のオキシラニルアルキル基としては、4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基が例示され、R<sup>3</sup>のアシロキシアルキル基としては、アセトキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基が例示される。特に、R<sup>3</sup>としては、アルケニル基、アルコキシ基であることが好ましく、さらには、アルケニル基であることが好ましい。

【0008】このようなシラトラン誘導体としては、次のような化合物が例示される。

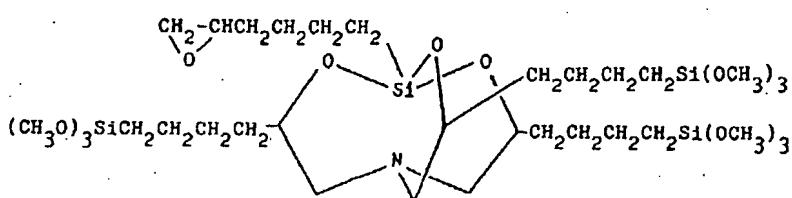
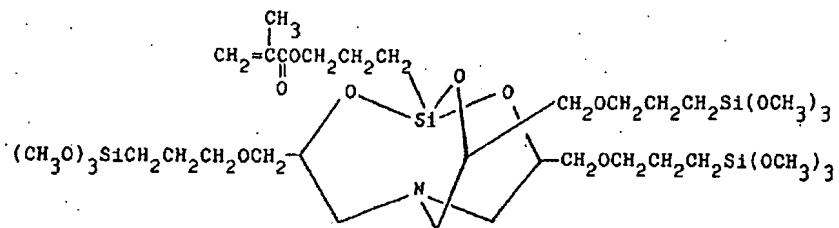
## 【化4】



## 【化5】

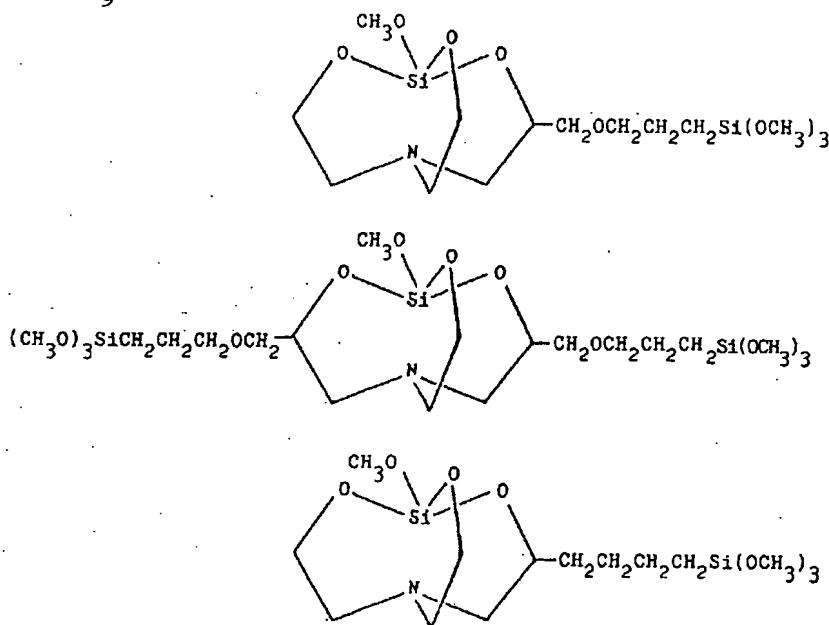


【化6】

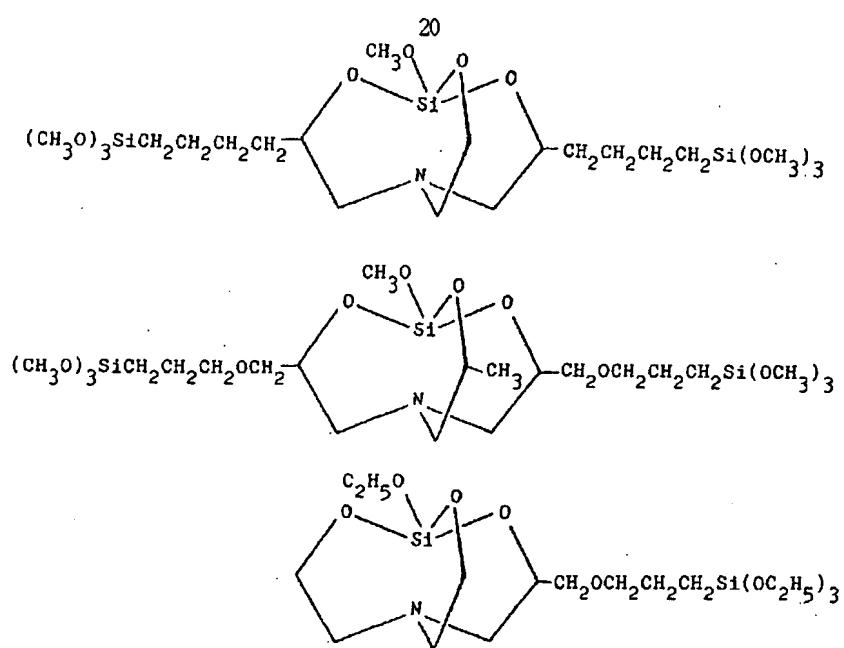


【化7】

9



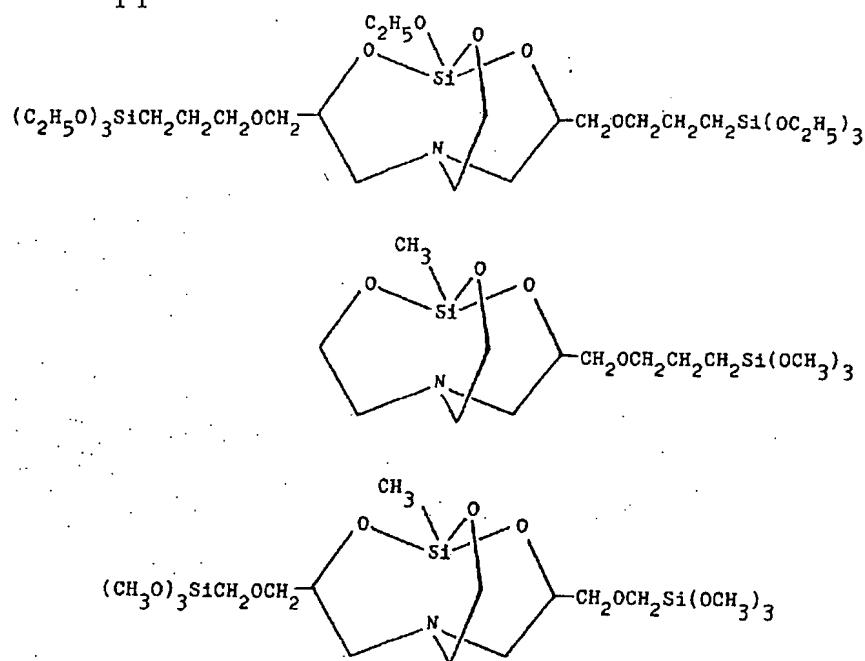
【化8】



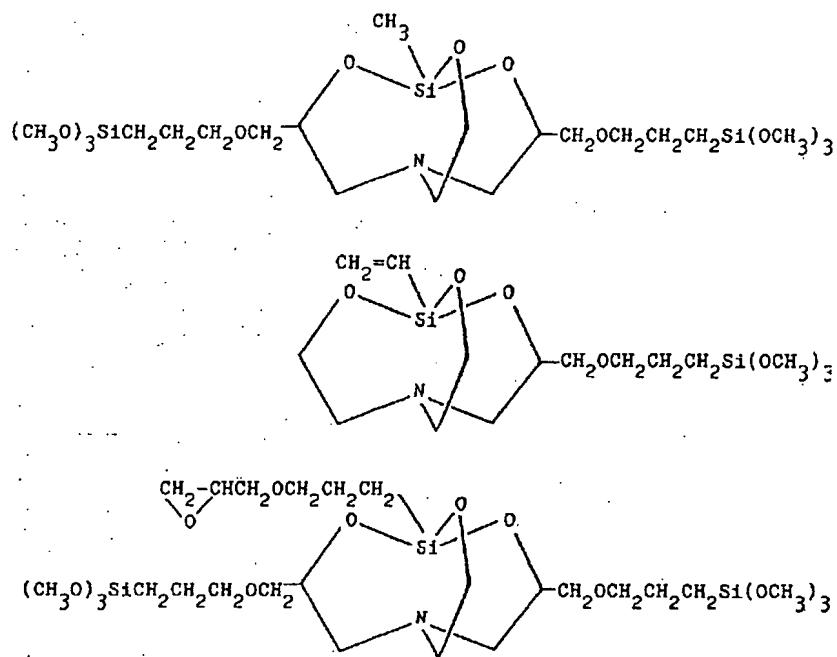
【化9】

40

11



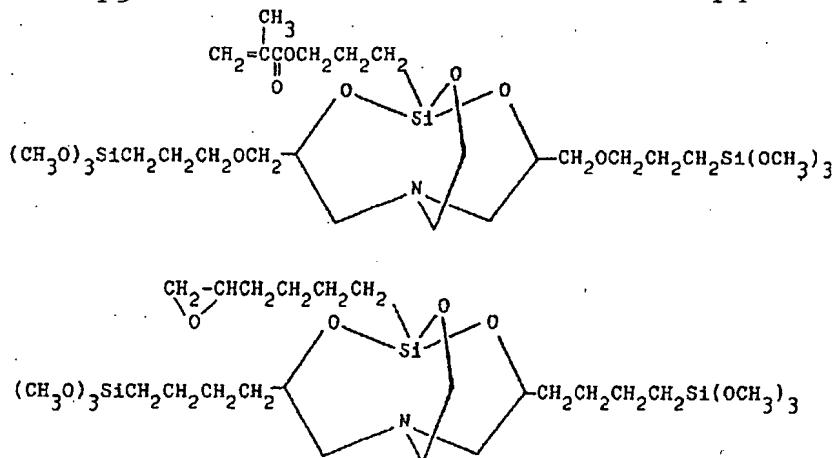
【化10】



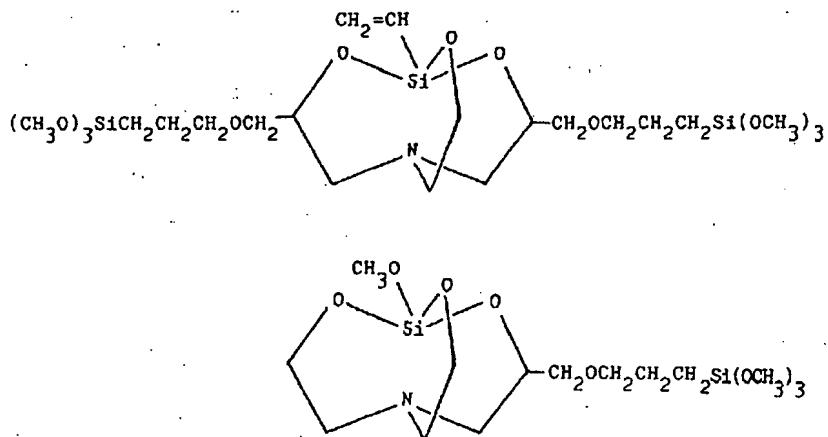
【化11】

13

14

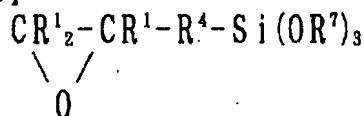


【化12】



【0009】このようなシラトラン誘導体を製造する方法としては、一般式：

【化13】

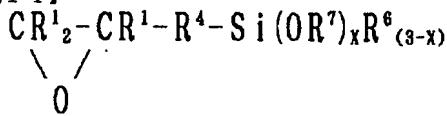


(式中、R<sup>1</sup>は同じかまたは異なる水素原子またはアルキル基であり、R<sup>4</sup>は二価有機基であり、R<sup>7</sup>は炭素原子数1～10のアルキル基である。)で表されるエポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物とアンモニアをもしくは一般式：



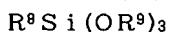
(式中、R<sup>1</sup>は同じかまたは異なる水素原子もしくはアルキル基であり、yは1または2である。)で表されるアミン化合物と反応させるか、または、一般式：

【化14】



(式中、R<sup>1</sup>は同じかまたは異なる水素原子もしくはア

\* ルキル基であり、R<sup>4</sup>は二価有機基であり、R<sup>6</sup>は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、R<sup>7</sup>は炭素原子数1～10のアルキル基であり、xは1、2、または3である。)で表されるエポキシ基含有アルコキシシラン化合物と一般式：



(式中、R<sup>8</sup>は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、アシロキシアルキル基、およびアミノアルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の基であり、R<sup>9</sup>は炭素原子数1～10のアルキル基である。)で表されるアルコキシシラン化合物をアンモニアもしくは一般式：



(式中、R<sup>1</sup>は同じかまたは異なる水素原子もしくはアルキル基であり、yは1または2である。)で表されるアミン化合物と反応させる方法が例示される。これらの方法では、アンモニアもしくはアミン化合物によりエポキシ基の開環反応が起こり、この開環反応により生成した水酸基もしくはアミン化合物中の水酸基とアルコキシシラン中のケイ素原子結合アルコキシ基とのアルコキシ基交換反応による環化反応が起こることによりシラトラン構造を形成しているものと推定される。

\* 50

15

【0010】前者の製造方法において、エポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物としては、4-オキシラニルブチルトリメトキシシラン、8-オキシラニルオクチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシランが例示され、また、アミン化合物としては、2-ヒドロキシエチルアミン、2, 2'-ジヒドロキシエチルアミン、2-ヒドロキシ-2-メチル-エチルアミンが例示される。

【0011】前者の製造方法において、このアンモニアに対するエポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物の添加量は限定されないが、副生物の生成を抑え、シラトラン誘導体を収率良く得るためには、反応中のアンモニアが蒸発により失われない条件で行う場合には、このアンモニア1モルに対して、このエポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物は3～30モルの範囲内であることが好ましく、さらには、4～20モルの範囲内であることが好ましい。また、前者の製造方法において、このアミン化合物に対するエポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物の添加量は限定されないが、副生物の生成を抑え、シラトラン誘導体を収率良く得るためには、このアミン化合物1モルに対して、このアミン化合物中のyが1である場合には、このエポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物は1.5～10モルの範囲内であることが好ましく、さらには、2～5モルの範囲内であることが好ましく、また、このアミン化合物中のyが2である場合には、このエポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物は2.5～20モルの範囲内であることが好ましく、さらには、3～10モルの範囲内であることが好ましい。

【0012】後者の製造方法において、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、4-オキシラニルブチルトリメトキシシラン、4-オキシラニルブチルメチルジメトキシシラン、8-オキシラニルオクチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシランが例示され、また、アミン化合物としては前記と同様の化合物が例示され、さらに、アルコキシシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが例示される。

【0013】後者の製造方法において、アンモニアに対

16

するエポキシ基含有アルコキシシラン化合物とアルコキシシラン化合物の添加量は限定されないが、副生物の生成を抑え、シラトラン誘導体を収率良く得るためにには、反応中にアンモニアが蒸発により失われない条件で行う場合には、このアンモニア1モルに対して、このエポキシ基含有アルコキシシラン化合物は2～20モルの範囲内であることが好ましく、さらには、3～15モルの範囲内であることが好ましい。また、このアルコキシシラン化合物の添加量は、アンモニア1モルに対して、0.5～50モルの範囲内であることが好ましく、さらには、1～20モルの範囲内であることが好ましい。また、後者の製造方法において、アミン化合物に対するエポキシ基含有アルコキシシランとアルコキシシラン化合物の添加量は限定されないが、シラトラン誘導体を収率良く得るためにには、このアミン化合物1モルに対して、このアミン化合物中のyが1である場合には、このエポキシ基含有アルコキシシラン化合物は0.5～10モルの範囲内であることが好ましく、さらには、0.8～5モルの範囲内であることが好ましく、また、このアミン化合物中のyが2である場合には、このエポキシ基含有アルコキシシラン化合物は1.5～20モルの範囲内であることが好ましく、さらには、1.8～10モルの範囲内であることが好ましく、特には、ほぼ2モルとなる量であることが好ましい。また、このアルコキシシラン化合物の添加量は、アミン化合物1モルに対して、0.5～50モルの範囲内であることが好ましく、さらには、1～20モルの範囲内であることが好ましい。

【0014】このようなシラトラン誘導体の製造方法において、この反応は常温もしくは加熱下で進行するが、この反応時間を短縮するためには、100°C以下で加熱することが好ましい。また、上記の製造方法において、有機溶媒の使用は任意であり、使用できる有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル；酢酸エチル、酢酸イソアミル等のエステル；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド化合物が例示され、特に、メタノール、エタノール等のアルコールを用いると、この反応時間を短縮でき、さらに目的のシラトラン誘導体を収率良く得ることができる。上記の製造方法において、アルコールを添加する場合には、この反応中にケイ素原子結合アルコキシ基のアルコキシ基交換反応を生じるために、このアルコールは原料のエポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物、またはエポキシ基含有アルコキシシラン化合物とアルコキシシラン化合物中のケイ素原子結合アルコキシ基と同じ炭素原子数のものを用いることが好ましい。また、上記の製造方法においてアルコールを添加する場合には、このアルコールの還

17

流温度で反応を行うことにより、反応を著しく短縮することができ、さらに、得られるシラトラン誘導体の収率を向上させることができる。

【0015】架橋性シリコーン組成物中のシラトラン誘導体の含有量は限定されないが、架橋性シリコーン組成物中の主成分のシリコーン100重量部に対して0.01～20重量部の範囲内となる量であることが好ましく、特に、これが0.1～10重量部の範囲内となる量であることが好ましい。これは、このシラトラン誘導体の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、架橋物の接着性が低下する傾向があるからである。

【0016】上記のようなシラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物としては、例えば、ヒドロシリル化反応により架橋するもの、縮合反応により架橋するもの、有機過酸化物により架橋するもの、紫外線により架橋するものが挙げられ、好ましくは、ヒドロシリル化反応により架橋するものである。このヒドロシリル化反応架橋性シリコーン組成物としては、例えば、(A)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(C)シラトラン誘導体、および(D)ヒドロシリル化反応用触媒からなるものが挙げられる。

【0017】(A)成分は、上記組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。この(A)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示される。また、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。このアルケニル基の結合位置としては、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が例示される。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、得られるシリコーン系接着性シートが優れた耐寒性を有し、このシリコーン系接着性シートを用いて作製した半導体装置の信頼性がより向上することから、(A)成分中のケイ素原子に結合した有機基に対するフェニル基の含有量が1モル%以上であることが好ましく、さらには、これが1～6

18

0モル%の範囲内であることが好ましく、特には、これが1～30モル%の範囲内であることが好ましい。また、(A)成分の粘度は限定されないが、25℃における粘度が100～1,000,000mPa·sの範囲内であることが好ましい。

【0018】(B)成分は、上記組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。この(B)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示される。また、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の結合位置としては、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が例示される。また、(B)成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合した基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。また、この(B)成分の粘度は限定されないが、25℃における粘度が1～100,000mPa·sの範囲内であることが好ましい。

【0019】(B)成分の含有量は、上記組成物を硬化させるに十分な量であり、これは、上記組成物中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、ケイ素原子結合水素原子が0.5～10モルの範囲内となる量であることが好ましく、特に、これが1～5モルの範囲内であることが好ましい。これは、上記組成物において、ケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、ケイ素原子結合水素原子が上記範囲の下限未満のモル数である組成物は十分に硬化しなくなる傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえるモル数である組成物は、その架橋物の耐熱性が低下する傾向があるからである。

【0020】(C)成分は、上記組成物の架橋物の接着性を向上させるための成分であり、前記と同様のシラトラン誘導体が例示される。(C)成分の含有量は、上記組成物の架橋物に特に良好な接着性を付与するに十分な量であり、例えば、(A)成分100重量部に対して0.01～20重量部の範囲内となる量であることが好ましく、特に、これが0.1～10重量部の範囲内となる量であることが好ましい。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、架橋物の接着性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえる量を加えても接着性はさほど向上せず、むしろ、シリコーン系接着性シートの安定性が低下する傾向があるからである。

【0021】(D)成分は、上記組成物のヒドロシリル化反応による架橋を促進するための触媒であり、白金系触

50 反応による架橋を促進するための触媒であり、白金系触

19

媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等の周知のヒドロシリル化反応用触媒が例示され、特に、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体等の白金系触媒が反応速度が良好であることから好ましい。

【0022】(D)成分の含有量は、上記組成物の架橋を促進するに十分な量であり、これは、白金系触媒を用いる場合には、上記組成物において、この触媒中の白金金属が重量単位で0.01～1,000ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特に、これが0.1～500ppmの範囲内であることが好ましい。これは、(D)成分の含有量が、上記範囲の下限未満の量である組成物は、架橋速度が著しく遅くなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえる量であっても、さほど架橋速度は向上せず、むしろ、架橋物に着色等の問題を生じるおそれがあるからである。

【0023】上記組成物には、ヒドロシリル化反応の速度を調整するために、ヒドロシリル化反応抑制剤を含有することが好ましい。このヒドロシリル化反応抑制剤としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール等のアルキナルコール；3-メチル-3-ペントン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾールが例示される。このヒドロシリル化反応抑制剤の含有量としては、上記組成物の架橋条件により異なるが、実用上、(A)成分100重量部に対して0.00001～5重量部の範囲内であることが好ましい。

【0024】また、上記組成物には、その他任意の成分として、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミニケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、染料、顔料、難燃材、溶剤を含有してもよい。

【0025】次に、本発明のシリコーン系接着性シートの製造方法を詳細に説明する。本発明の製造方法は、シラトラン誘導体を含有する架橋性シリコーン組成物を、その架橋物に対して剥離性を有する基材の間で架橋反応させて、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのシリコーン系接着性シートの製造方法であって、前記

20

基材の少なくとも一方が、前記架橋物の誘電率より大きな誘電率を有する基材の間で架橋反応させることを特徴とする。この架橋性シリコーン組成物の架橋物に対して剥離性を有し、かつ該架橋物の誘電率よりも大きい基材としては、金属、金属酸化物等の無機質の基材、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂等の有機樹脂からなる基材が例示され、特には、この基材の架橋性シリコーン組成物に接する面に酸素原子および/または硫黄原子を有するものであることが好ましい。この酸素原子は、カルボニル基、アルコキシ基、エステル基、およびエーテル基からなる群より選択される基を構成する原子であることが好ましい。また、この硫黄原子は、スルホン基およびチオエーテル基からなる群より選択される基を構成する原子であることが好ましい。このような架橋性シリコーン組成物の架橋物に対して剥離性を有する基材は有機樹脂からなるものが好ましい。この有機樹脂からなる基材としては、これらの有機樹脂のみからなる基材であってもよく、また、これらの有機樹脂を表面や内部に有する複合基材であってもよく、この複合基材としては、前記の有機樹脂の表面をフッ素樹脂や他の有機樹脂で被覆した基材が例示される。また、これらの基材の形状は限定されず、例えば、ブロック状、板状、フィルム状が挙げられ、特に、フィルム状の基材を用いた場合には、このシリコーン系接着性シートの保護材として用いることができ、半導体チップおよび該チップ取付部にこれを貼り付ける際に、この保護材を剥がして使用することが好ましい。また、この保護材の代わりに、別のフィルム状の保護材に貼り替てもよい。この場合の保護材の誘電率は特に限定されず、例えば、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の有機樹脂フィルムが挙げられる。

【0026】本発明の製造方法で使用される架橋性シリコーン組成物は、シラトラン誘導体を含有するものであれば特に限定されず、例えば、ヒドロシリル化反応により架橋するもの、縮合反応により架橋するもの、有機過酸化物により架橋するもの、紫外線により架橋するものが挙げられ、好ましくは、ヒドロシリル化反応により架橋するものである。このようなヒドロシリル化反応架橋性シリコーン組成物としては前記のような組成物が例示される。また、このシラトラン誘導体としては前記のような化合物が例示される。

【0027】本発明の製造方法においては、架橋性シリコーン組成物を前記の基材の間に挟み込んだ状態で架橋させる方法、シリコーンゴムシート、有機樹脂シート等の支持体の両面に架橋性シリコーン組成物を塗布した後、前記の基材の間に挟み込んだ状態で架橋させる方法、シリコーンゴム粒子、有機樹脂粒子、無機質粒子等の充填剤を含有する架橋性シリコーン組成物を前記の

21

基材の間に挟み込んだ状態で架橋させる方法が例示される。

【0028】次いで、前記の基材の間に架橋性シリコーン組成物を挟み込んだ状態で2本ロールやプレス機等により膜厚を調製した状態で、前記の架橋性シリコーン組成物を架橋させることが好ましい。架橋性シリコーン組成物を架橋させるため、室温で放置したり、200°C以下で加熱する方法が挙げられる。

【0029】このようにして製造されたシリコーン系接着性シートは、半導体チップを該チップ取付部に接着するためのものであり、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、モノリシックIC等のメモリ、さらにはハイブリッドIC中の半導体チップ等の半導体チップの片面の一部ないしは全部を、該チップ取付部に接着させることができる。このシリコーン系接着性シートを用いて半導体チップを該チップ取付部に接着する方法について詳細に説明する。本発明のシリコーン系接着性シートを適用した半導体装置の一例であるハイブリッドICの断面図を図1に、LSIの断面図を図2にそれぞれ示した。図1で示される半導体装置は、半導体チップ1がシリコーン系接着性シート2により半導体チップ取付部3(図1においては、ガラス繊維強化エポキシ樹脂製の回路基板)に接着されており、この半導体チップ1と外部リードに接続した回路配線4とがボンディングワイヤ5により電気的に接続されているものである。この半導体チップ取付部3は、セラミック、ガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ベークライト樹脂、メラミン樹脂、ガラス繊維強化エポキシ樹脂等から形成されていてもよい。また、この回路配線4は、金、銅、アルミニウム、銀パラジウム、インジウムチンオキサイド(ITO)等から形成されていてもよい。また、このボンディングワイヤ5は、金、銅、アルミニウムから形成されていてもよい。また、この半導体チップ1は封止樹脂6により樹脂封止されている。この封止樹脂6を形成する樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリフェニレンサルファイト樹脂が例示される。また、この半導体チップ取付部2上には、この半導体チップ1の他にも、抵抗、コンデンサー、コイル等の電子部品が搭載されていてもよい。

【0030】また、図2で示される半導体装置は、半導体チップ1がシリコーン系接着性シート2により半導体チップ取付部7(図2においては、ポリイミド樹脂製の回路基板)に接着されており、この半導体チップ1と半導体チップ取付部7上の回路配線4とがバンプ8により電気的に接続されている。この半導体チップ取付部7は、ポリイミド樹脂、セラミック、ガラス繊維強化エポキシ樹脂等から形成されていてもよい。このバンプ8は、金、アルミニウム、ハンダ等から形成されていてもよい。また、この半導体チップ1と半導体チップ取付部7との間のバンプ8の周囲は封止・充填剤9により封止

22

・充填されていてもよい。この封止・充填剤9としては、液状硬化性シリコーン樹脂、液状硬化性エポキシ樹脂が例示される。また、必要に応じて、さらにこの半導体チップ1は封止樹脂6により樹脂封止されていてもよい。

【0031】前記のシリコーン系接着性シートにより半導体チップを該チップ取付部に接着する方法として、次のような方法が挙げられる。すなわち、図1で示される半導体装置においては、半導体チップ1にシリコーン系

- 10 接着性シートを貼り付けた後、このシートを介して半導体チップ1を半導体チップ取付部3に貼り付けるか、または、半導体チップ取付部3上にシリコーン系接着性シートを貼り付けた後、このシートを介して半導体チップ1を半導体チップ取付部3に貼り付け、次いで、室温で放置するか、または200°C以下に加熱する方法が例示される。この際、このシートを押圧することが好ましい。その後、この半導体チップ1と回路配線4とをボンディングワイヤ5により電気的に接続する。統いて、この半導体チップ1を必要により封止樹脂6により樹脂封止する。また、図2で示される半導体装置においては、半導体チップ1にシリコーン系接着性シートを貼り付けた後、このシートを介して半導体チップ1を半導体チップ取付部7に貼り付けるか、または、半導体チップ取付部7にシリコーン系接着性シートを貼り付けた後、このシートを介して半導体チップ1を半導体チップ取付部7に貼り付け、次いで、室温で放置するか、または200°C以下に加熱する方法が好ましい。この際も、このシートを押圧することが好ましい。その後、この半導体チップ1と回路配線4とをバンプ8の融着により電気的に接続する。統いて、このバンプ8の周囲を封止・充填剤9により封止・充填する。さらに、この半導体チップ1を必要により封止樹脂6により樹脂封止する。このように、本発明のシリコーン系接着性シートは半導体チップを該チップ取付部に接着する際に、比較的低温で接着させることができるので、熱により半導体チップを傷めることなく、得られる半導体装置の信頼性を向上させることができる。

【0032】

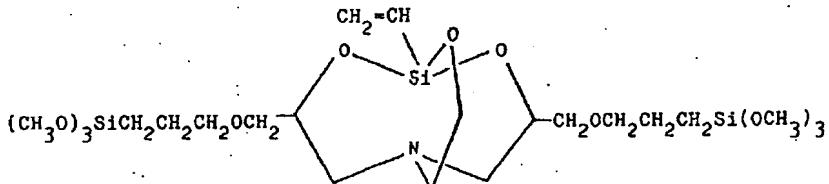
- 【実施例】本発明のシリコーン系接着性シート、およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25°Cにおいて測定した値であり、架橋性シリコーン組成物の架橋物の誘電率は25°C、1MHzにおいて測定した値である。また、シリコーン系接着性シートの接着性は次のようにして評価した。

- 【0033】[シリコーン系接着性シートの接着性]シリコーン系接着性シートの接着性を次のようにして評価した。すなわち、シリコーン系接着性シート(1cm×1cm)を介してシリコンウエハー(3cm×3cm)とエポキシ樹脂板(3cm×3cm)を貼り合わせた後、これに5kgf/cm<sup>2</sup>の力を加えて圧着させながら100°Cで10分間加熱し

23

て接着試験体を作成した。得られた接着試験体のシリコンウエハーとエポキシ樹脂板を反対方向に引張り試験した際に、それぞれの被着体上でシートが凝集破壊している面積の割合(%)を求め、これを接着性の評価とした。また、上記と同様にして、150°Cで30分間加熱して作成した接着試験体についても同様に評価して、その時の接着性を評価した。

【0034】[参考例1] 搅拌装置、温度計、および還流冷却管を備えた500mlの4つ口フラスコに、2-ヒドロキシエチルアミン12.2g(0.2モル)、ビニルトリメトキシシラン12.2g(0.2モル)\*10



で表されるシラトラン誘導体を90重量%以上含有することが確認された。

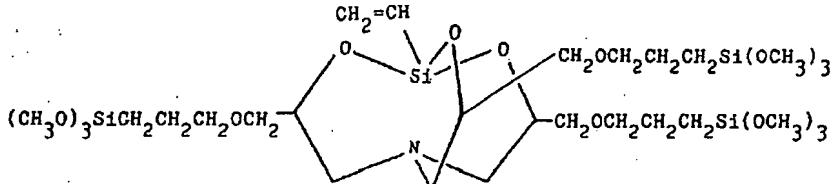
【0035】[参考例2] 搅拌装置、温度計、ガス導入管、および還流冷却管を備えた500mlの4つ口フラスコに、ビニルトリメトキシシラン148.2g(1.0モル)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン141.8g(0.6モル)、およびメタノール64.0gを仕込み、この系をメタノールの還流温度で加熱攪拌し

\*リメトキシシラン88.9g(0.6モル)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン94.5g(0.4モル)、およびメタノール32.0gを仕込み、この系をメタノールの還流温度で8時間加熱攪拌した。得られた反応混合物全量をなす型フラスコに移して、ロータリーエバボレーターにより低沸点成分を留去することにより微黄色透明液体132.0gを得た。この透明液体を<sup>29</sup>Si-核磁気共鳴分析および<sup>13</sup>C-核磁気共鳴分析したところ、式：

【化15】

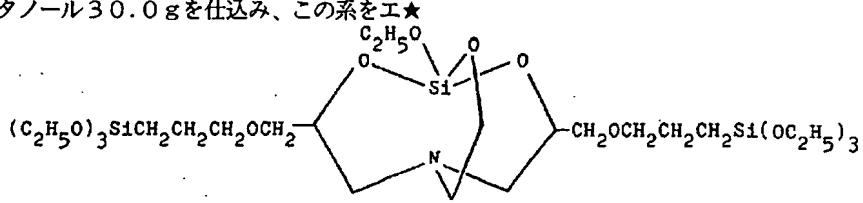
※た。次に、この反応系にアンモニアガスを50ml/分の流量で1時間おきに2分間吹き込みながら、24時間加熱還流を継続した。得られた反応混合物全量をなす型フラスコに移して、ロータリーエバボレーターにより低沸点成分を留去することにより微黄色透明液体152.1gを得た。この透明液体を<sup>29</sup>Si-核磁気共鳴分析および<sup>13</sup>C-核磁気共鳴分析したところ、式：

【化16】



で表されるシラトラン誘導体を90重量%以上含有することが確認された。

【0036】[参考例3] 搅拌装置、温度計、および還流冷却管を備えた500mlの4つ口フラスコに、2-ヒドロキシエチルアミン12.2g(0.2モル)、テトラエトキシシラン125.0g(0.6モル)、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン111.4g(0.4モル)、およびエタノール30.0gを仕込み、この系をエ★



で表されるシラトラン誘導体を90重量%以上含有していることが確認された。

【0037】[実施例1] 粘度40,000mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシリコキサン(ビニル基の含有量=0.08重量%)72重量部、粘度6,000mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニル☆50

☆シロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシリコサン共重合体(ビニル基の含有量=0.84重量%)15重量部、水1.5重量部、ヘキサメチルジシラザン3重量部、およびBET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである乾式シリカ微粉末10重量部をロスマキサーで1時間混合した後、減圧下、170°Cで2時間混合した。

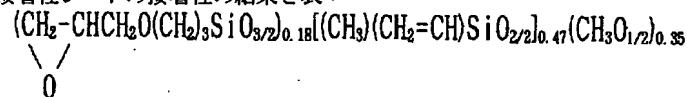
25

その後、室温まで冷却して、半透明ペースト状のシリコーンゴムベースを調製した。

【0038】次に、上記のシリコーンゴムベース100重量部に、粘度5mPa·sの分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコキサン・メチルハイドロジェンシリコキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.7重量%)3重量部、参考例1で調製したシラトラン誘導体1.0重量部、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシリコキサン錯体(本組成物において、この錯体中の白金金属が重量単位で5ppmとなる量)、および3-フェニル-1-ブチニ-3-オール0.01重量部を均一に混合して、粘度70,000mPa·sのヒドロシリル化反応架橋性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0039】上記の架橋性シリコーンゴム組成物を、表面に化学的に結合した硫黄原子(スルホン基中の硫黄原子)を有するポリエーテルサルホン樹脂フィルム(厚さ=100μm、誘電率=3.5)の間にはさみ、クリアランスを調整したステンレス製の2本ロールにより、前記架橋性シリコーンゴム組成物の厚さを200μmとした状態で、80°Cの熱風循環式オーブン中で30分間加熱することにより架橋反応させてシリコーン系接着性シートを調製した。このシリコーン系接着性シートは前記ポリエーテルサルホン樹脂フィルムから容易に剥がすことができ、ほぼ200μmの均一な厚さであり、その誘電率は2.8であった。このシリコーン系接着性シートの接着性の結果を表1に示した。

【0040】【実施例2】実施例1において、参考例1で調製したシラトラン誘導体の代わりに、参考例2で調製したシラトラン誘導体を同量添加した以外は実施例1と同様にしてシリコーン系接着性シートを作成した。得られたシリコーン系接着性シートはポリエーテルサルホン樹脂フィルムから容易に剥がすことができ、ほぼ200μmの均一な厚さであり、その誘電率は2.8であった。このシリコーン系接着性シートの接着性の結果を表\*



で示されるオルガノシリコキサン(ビニル基の含有量=1.6重量%)を同量添加した以外は実施例1と同様にしてシリコーン系接着性シートを作成した。得られたシリコーン系接着性シートはポリエーテルサルホン樹脂フィルムから容易に剥がすことができ、ほぼ200μmの均一※

26

\* 1に示した。

【0041】【実施例3】実施例1において、参考例1で調製したシラトラン誘導体の代わりに、参考例3で調製したシラトラン誘導体を同量添加した以外は実施例1と同様にしてシリコーン系接着性シートを作成した。得られたシリコーン系接着性シートはポリエーテルサルホン樹脂フィルムから容易に剥がすことができ、ほぼ200μmの均一な厚さであり、その誘電率は2.8であった。このシリコーン系接着性シートの接着性の結果を表1に示した。

【0042】【比較例1】実施例1において、参考例1で調製したシラトラン誘導体を添加しない以外は実施例1と同様にしてシリコーン系接着性シートを作成した。得られたシリコーン系接着性シートはポリエーテルサルホン樹脂フィルムから容易に剥がすことができ、ほぼ200μmの均一な厚さであり、その誘電率は2.8であった。このシリコーン系接着性シートの接着性の結果を表1に示した。

【0043】【比較例2】実施例1において、参考例1で調製したシラトラン誘導体の代わりに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと粘度40mPa·sの分子鎖両末端ジメチルヒドロキシ基封鎖メチルビニルポリシリコキサン(ビニル基の含有量=3.1重量%)との重量比1:1の混合物を同量添加した以外は実施例1と同様にしてシリコーン系接着性シートを作成した。得られたシリコーン系接着性シートはポリエーテルサルホン樹脂フィルムから容易に剥がすことができ、ほぼ200μmの均一な厚さであり、その誘電率は2.8であった。このシリコーン系接着性シートの接着性の結果を表1に示した。

【0044】【比較例3】実施例1において、参考例1で調製したシラトラン誘導体の代わりに、粘度20mPa·sの平均単位式:

【化18】

40※な厚さであり、その誘電率は2.8であった。このシリコーン系接着性シートの接着性の結果を表1に示した。

【0045】

【表1】

27

28

区分 接着性	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
100°C/10分加熱後						
シリコンウェーハ	100%	100%	100%	0%	80%	90%
エポキシ樹脂板	100%	100%	90%	0%	20%	40%
150°C/30分加熱後						
シリコンウェーハ	100%	100%	100%	10%	100%	100%
エポキシ樹脂板	100%	100%	100%	0%	100%	100%

## 【0046】

【発明の効果】本発明のシリコーン系接着性シートは、半導体チップと該チップ取付部を比較的低温で短時間に接着できるという特徴を有し、そのため信頼性の優れた半導体装置を調製できるという特徴がある。また、本発明のシリコーン系接着性シートの製造方法は、このようなシリコーン系接着性シートを効率よく製造することができるという特徴がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のシリコーン系接着性シートを適用した半導体装置(ハイブリッドIC)の一例を示した断面図である。

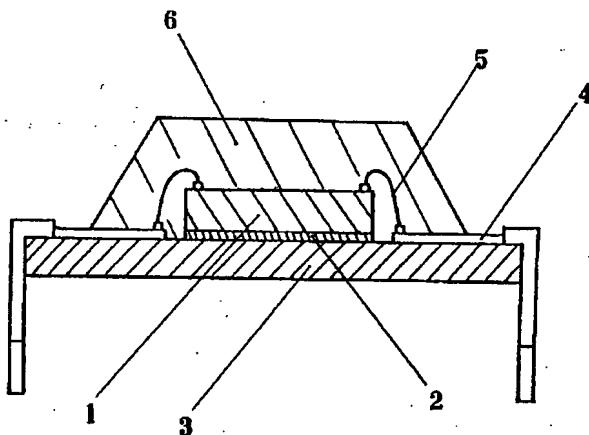
## 【図2】 本発明のシリコーン系接着性シートを適用し\*

\*た半導体装置(LSI)の一例を示した断面図である。

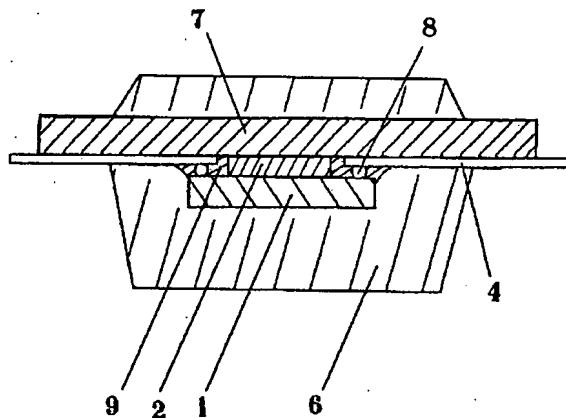
## 【符号の説明】

- 1 半導体チップ
- 2 シリコーン系接着性シート
- 3 半導体チップ取付部(ガラス繊維強化エポキシ樹脂製の回路基板)
- 4 回路配線
- 5 ボンディングワイヤ
- 6 封止樹脂
- 7 半導体チップ取付部(ポリイミド樹脂製の回路基板)
- 8 バンプ
- 9 封止・充填剤

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
C 09 J 183/06  
H 01 L 21/52

F I  
C 09 J 183/06  
H 01 L 21/52  
E

(72) 発明者 潮 嘉人  
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内  
(72) 発明者 島 涼登  
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内

(72) 発明者 峰 勝利  
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内  
F ターム(参考) 4J004 AA11 AB05 BA02 DA02 DA03  
DB01 FA08 GA01  
4J040 EK021 EK022 EK031 EK032  
EK041 EK042 GA01 GA07  
GA08 GA11 JA09 JB02 LA05  
LA06 MA01 MA10 NA20 PA42  
5F047 BA21 BB03